

# Depósito por aspersión de una capa protectora de SiO<sub>2</sub>-PMMA sobre acero AISI 1036 con propiedades de barrera a contaminantes atmosféricos

## *Spraying SiO<sub>2</sub> – PMMA Warehousing Protective Layer onto AISI 1036 Steel with Barrier Properties at Atmospheric Pollutants*

E.E. Uicab-Córdova<sup>a y b</sup>, R. Hernández-Córdova<sup>a</sup>, C. Encarnación-Gómez<sup>c</sup>,  
P. Sifuentes-Gallardo, A. S. López Rodríguez<sup>d</sup> y L.L. Díaz-Flores<sup>d\*</sup>

<sup>a</sup> División Académica de Ciencias Básicas Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Carretera Cunduacán – Jalpa de Méndez s/n, C.P. 86690, Cunduacán, Tabasco, México

<sup>b</sup> Universidad Tecnológica de Tabasco, Carretera Villahermosa-Teapa km 14.6 s/n, C.P. 86288, Parrilla II, Centro Tabasco, México

<sup>c</sup> División Académica Multidisciplinaria de Jalpa de Méndez Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Carretera Estatal libre Villahermosa-Comalcalco km 27s/n, Ranchería Ribera Alta, C.P. 86205, Jalpa de Méndez, Tabasco, México.

<sup>d</sup> División Académica de Ingeniería y Arquitectura Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Carretera Cunduacán – Jalpa de Méndez s/n, C.P. 86690, Cunduacán, Tabasco, México.

Recibido el 25 de abril de 2022; revisado el 31 de agosto de 2022; aceptado el 24 de octubre de 2022

### RESUMEN

En este trabajo, se sintetizó por sol-gel a temperatura ambiente (25 °C) un recubrimiento híbrido a base de un óxido metálico y un polímero con propiedades de barrera a contaminantes atmosféricos. Los precursores inorgánicos del óxido metálico fueron Tetraetilortosilicato:Etanol:Agua 0.1:0.4:1.2 en relación molar respectivamente. Como precursor del polímero se utilizaron 100 ml de metilmetacrilato con 0.4 g de peróxido de benzoilo como catalizador de la polimerización por radicales libres. Se logró la obtención de películas homogéneas sobre sustratos de acero AISI 1036 las cuales fueron depositadas por el método de aspersión. El espesor de la capa híbrida obtenida fue de 30 µm, sin ningún tratamiento de secado, los sustratos fueron preparados con limpieza química bajo la norma GI de la American Society for Testing and Materials (ASTM). Estos recubrimientos híbridos están bien adheridos al sustrato metálico con grado de adherencia 5B de acuerdo a la norma ASTM D3359 y tienen alta transparencia en el rango del visible con 95% T y capacidad anticorrosiva de -472.44 mV. Esta última, fue evaluada por la técnica electroquímica de Curvas de Polarización y Potencial a Circuito Abierto (OCP) con ambas técnicas se detectó que no existe un intercambio iónico y que el recubrimiento híbrido genera la protección entre el acero AISI 1036 y la solución de electrolitos.

PALABRAS CLAVE: Películas protectoras; proceso solgel; capas cerámicas; placas metálicas.

©2023 Hormigón y Acero, la revista de la Asociación Española de Ingeniería Estructural (ACHE). Publicado por Cinter Divulgación Técnica S.L. Este es un artículo de acceso abierto distribuido bajo los términos de la licencia de uso Creative Commons (CC BY-NC-ND 4.0)

### ABSTRACT

In this work, a hybrid coating based on a metal oxide and a polymer with barrier properties to atmospheric pollutants was synthesized by sol-gel at a room temperature of 25 °C. The inorganic precursors of the metallic oxide were tetraethylorthosilicate:Ethanol:Water 0.1:0.4:1.2 molar ratio respectively. 100 ml of methyl methacrylate with 0.4 g of benzoyl peroxide were used as a polymer precursor to catalyze the free radical polymerization. As a result, homogeneous films were obtained on AISI 1036 steel substrates which were deposited by the spray method. Moreover, for the substrates which were prepared with chemical cleaning under the GI standard of the American Society for Testing and Materials (ASTM) the thickness of the hybrid coating obtained was 30 µm, with any drying treatment. These hybrid coatings are well adhered to the metallic substrate with adhesion grade 5B according to ASTM Standard D3359 and have high transparency in the visible range with 95% T and anticorrosive capacity of -472.44 mV which was evaluated by both the electrochemical technique of Open Circuit Potential (OCP) and Polarization Curves detecting no ion exchange and a hybrid coating that generates the protection between the AISI 1036 steel and the electrolyte solution.

KEYWORDS: Protective films; sol-gel process; ceramic layers; metal plates.

©2023 Hormigón y Acero, the journal of the Spanish Association of Structural Engineering (ACHE). Published by Cinter Divulgación Técnica S.L. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons (CC BY-NC-ND 4.0) License

\* Persona de contacto / Corresponding author. Correo-e / e-mail: [lldf72@yahoo.com](mailto:lldf72@yahoo.com) (Laura Lorena Díaz-Flores)

Cómo citar este artículo: Uicab-Córdova, E.E, Hernández-Córdova, R., Encarnación-Gómez, C., Sifuentes-Gallardo, P., López-Rodríguez, A.S., & Díaz-Flores, L.L. (2023) Depósito por aspersión de una capa protectora de SiO<sub>2</sub>-PMMA sobre acero AISI 1036 con propiedades de barrera a contaminantes atmosféricos, *Hormigón y Acero* 74(301):47-56, <https://doi.org/10.33586/hya.2021.3080>

## 1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día con el crecimiento económico y la globalización del intercambio de productos al consumo, para el ser humano es más fácil disponer de objetos, materiales y dispositivos que sean benéficos en su uso o aprovechamiento. Sin embargo, todo este auge comercial e industrial ha incrementado la contaminación del medio ambiente tanto en agua, suelo y aire. Para el caso del aire, los iones cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) se reportan hasta en niveles mayores a  $1500 \text{ mg/m}^2\text{d}$  [1,2] superiores a los valores establecidos en la normal International Organization for Standardization (ISO) 9223 [3]. La importancia de medir estos iones  $\text{Cl}^-$  en el aire, radica en los daños que ocasionan a las estructuras y al espacio edificado. Siendo el acero, uno de los materiales que más se utiliza en los procesos de construcción, estructuras y elementos de soporte, tiene la desventaja de tener por su proceso de producción y composición química baja resistencia a la corrosión por el intercambio con los iones  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ , presentes en el ambiente. Si a lo anterior descrito, se adiciona también el medio ambiente al que está expuesto el acero, como son las condiciones del trópico húmedo con temperaturas superiores a los  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  y humedad relativa mayor al 75% en promedio anual, el desgaste superficial por corrosión de placas metálicas es permanente. Por lo que, para garantizar la vida útil del acero, se involucran altos costos de mantenimiento tanto preventivo, correctivo y de sustitución de elementos, aunado a que estos procesos conllevan el uso de otros compuestos químicos que también generan contaminación al medio ambiente. Los compuestos químicos liberados a la atmósfera se disocian formando iones, que al interactuar con la superficie del acero alcanzan potenciales de oxidación de 0.68V y 0.51V para  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_2$  respectivamente [4,5]. Los mecanismos de protección de este tipo de metales se han usado desde el siglo XIX con protecciones del tipo físico en forma de barrera [6–8] y químico cuando el otro material se sacrifica para evitar el deterioro de la estructura [9–11]. Sin embargo, con los altos índices de contaminación y el incremento de la emisión de los gases de efecto invernadero, la tendencia en innovaciones a proteger estos metales se sigue incrementando. De tal manera que hoy en día, existen desde los procesos costosos que requieren del uso de reacciones químicas o energéticas como son Chemical Vapor Deposition (CVD) [12], Physical Vapor Deposition (PVD) [13], electroquímicas [14,15] y galvanizado [9]. Hasta los procesos simples como el método de aspersión, que ya se había reportado en 1907 [16], donde solamente se requiere de una pistola de gravedad, manguera y un compresor de aire. Para utilizar este método de aspersión, se requiere una solución líquida con viscosidades menores a los 15 cP, por lo que las obtenidas por el proceso de sol-gel son consideradas como las más idóneas para este proceso ya que permiten el acoplamiento entre fases orgánicas e inorgánicas. Este acoplamiento de fases, se realiza según el tipo de polimerización llevado a cabo y se promueve ya sea a través de enlaces de hidrógeno o por enlaces covalentes entre las fases [17]. La generación del material híbrido, se consigue con la variación de las proporciones molares del reactivo acoplante entre los precursores orgánicos e inorgánicos. Este material híbrido, permite obtener películas uniformemente depositadas sobre el sustrato, homogéneas en composición, con mejores propieda-

des anticorrosivas, así como la cobertura de grandes áreas con espesores constantes del recubrimiento sobre el sustrato.

Sin embargo, no debe de excederse en el máximo espesor de capa depositada, ya que por la naturaleza del híbrido, el tener capas gruesas puede dar origen a la formación de grietas en la película [18]. Al presentarse el fenómeno de agrietamiento o de porosidad en el recubrimiento, ocurre la permeabilidad de iones atmosféricos ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  o  $\text{CO}_2$ ) a través de la capa recubierta, los cuales reaccionan con el sustrato metálico, para iniciar los procesos corrosivos. De ahí que el secado con tratamiento térmico mencionado en la literatura [19,20], tiene como fin densificar el material y disminuir la porosidad así como también evitar la formación de grietas, generadas durante la evaporación de los solventes que conforman el recubrimiento. Al evitar la fractura durante el curado de la película híbrida, se garantiza que los sustratos metálicos estén protegidos de procesos corrosivos. Al respecto, se ha reportado la obtención de películas híbridas por el método de screen printing usando tratamientos térmicos de secado de 1 h a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  y continuando en algunos casos con procesos de calcinación de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  [21,22]. En el caso de recubrimientos híbridos a base de Dióxido de silicio-Polimetilmetacrilato ( $\text{SiO}_2$ -PMMA), se ha reportado su efectividad como material anticorrosivo, aunque habitualmente se utilizan los métodos de aplicación de *spin-coating* o *dip-coating*, con procesos de secado de  $40 - 70 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h, seguidos de un proceso de curado de 1 a 3 h a temperaturas de  $120 - 160 \text{ }^\circ\text{C}$  [23–24]. Estos métodos de aplicación son apropiados para depositar películas delgadas en áreas pequeñas, limitando su aplicación a gran escala y en la mayoría de los casos es requerido el tratamiento térmico de secado o curado de los recubrimientos. Por lo que en este trabajo se obtuvieron recubrimientos anticorrosivos a base de la formulación específica de  $\text{SiO}_2$ -PMMA, sin realizar ningún tratamiento térmico de secado para acelerar el curado del recubrimiento y se depositó una capa de composición híbrida ( $\text{SiO}_2$ -PMMA) y uniforme con el método de aplicación de aspersión. Este recubrimiento híbrido transparente, se propone como una opción viable para la producción a gran escala de placas metálicas de acero AISI 1036 protegido contra la corrosión al estar expuesto a condiciones ambientales con este revestimiento sencillo.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

Para la síntesis del material inorgánico se utilizaron como precursores el tetraetilortosilicato (TEOS) al 98%, etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) al 99.5%, ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 68-70% como catalizador y agua destilada ( $\text{H}_2\text{O}$ ). La parte orgánica del híbrido fue sintetizada empleando metilmetacrilato (MMA) al 99%, hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) > 97%, peróxido de benzoilo (BPO) > 98%, 3-(Trimetoxisilil) propil metacrilato (TMSPM) al 98%. En la limpieza química de los sustratos en forma de placas con dimensiones de  $15 \times 10 \times 0.003 \text{ cm}$  del acero AISI 1036, se emplearon 1000 mL de ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) al 36-38%, mezclados con trióxido de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) al 99-100%, y cloruro estañoso ( $\text{SnCl}_2$ ) al 95-100%. La medición de iones  $\text{Cl}^-$  se realizó con el método de candela húmeda y los platos de sulfatación para cuantificar los iones  $\text{SO}_2$  de acuer-

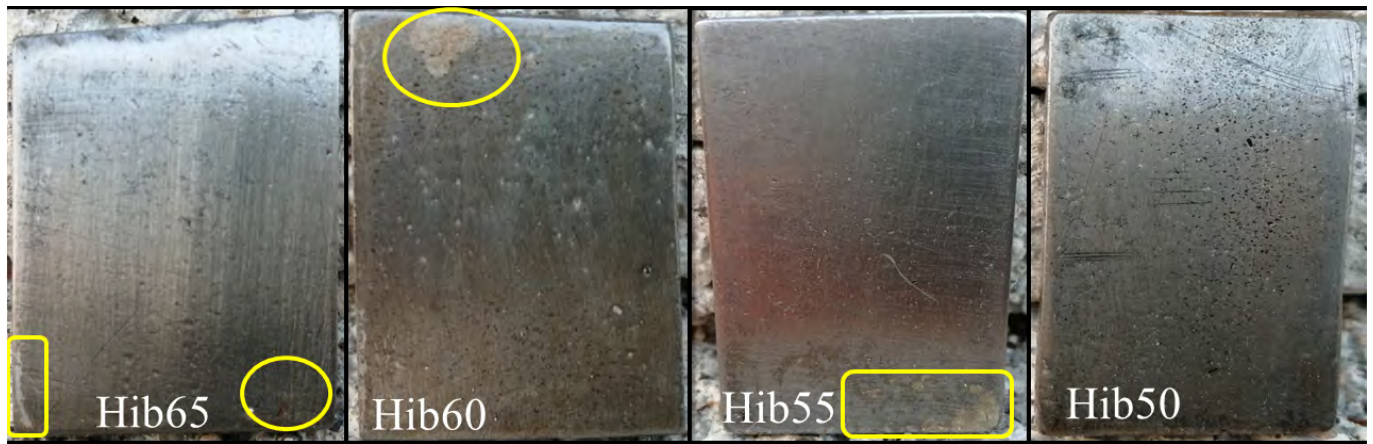


Figura. 1. Apariencia de los recubrimientos Hib65, Hib 60, Hib55 y Hib50 a los cuatro días de exposición al ambiente.

do con la norma ISO 9225 [25]. En las candelas húmedas se emplearon ácido benzoico ( $C_7H_6O_2$ )  $\geq 99.5\%$ , ácido nítrico ( $HNO_3$ ) 68-70%, agua destilada, azul de bromofenol ( $C_{19}H_{10}Br_4O_5S$ ) 0.0004%, difenilcarbazona ( $C_{13}H_{12}N_4O$ )  $> 50\%$ , glicerina ( $C_3H_8O_3$ ) 99.5% y nitrato mercúrico ( $Hg(NO_3)_2$ ). Para los platos de sulfatación se usaron ácido clorhídrico (HCl) al 36-38%, acetona ( $C_3H_6O$ ) 99.5%, agua destilada, etanol ( $CH_3CH_2OH$ ) 99.5%, carbonato de sodio ( $NaHCO_3$ ) 99.7%, cloruro de bario ( $BaCl_2$ )  $\geq 99\%$ , cloruro de sodio (NaCl) 99%, dióxido de plomo ( $PbO_2$ )  $\geq 97\%$ , glicerina ( $C_3H_8O_3$ ) 99.5% y goma de tragacanto 60-70%.

### 2.1. Síntesis sol-gel del recubrimiento híbrido

Se preparó el  $SiO_2$  por el método de sol-gel con la polimerización (hidrólisis y condensación) de TEOS:Etanol en una relación molar de 0.20:0.78 durante 15 min con agitación media (350 rpm), posterior a ese tiempo se adicionaron 46 mL del agua destilada con relación molar 0.20:2.55 con el TEOS continuando con la agitación por otros 15 min, para después adicionar como catalizador 0.4 mL  $HNO_3$  al 5% v/v agitando durante otros 15 min hasta observar la solución transparente.

Para obtener el polimetilmetacrilato (PMMA), se polimerizó el monómero MMA colocando 100 mL de éste en un matraz Erlenmeyer, sometido a baño María a una temperatura de 65 °C y se adicionaron 0.8 g de NaOH, la mezcla se agitó a velocidad media (350 rpm) durante 15 min. Después de ese tiempo, se filtró la solución para quitar impurezas, se agregaron 0.4 g de BPO y se colocó en el baño María para continuar agitando durante 15 min más; pasado ese tiempo se retiró del baño María.

Los recubrimientos híbridos de  $SiO_2$ -PMMA se obtuvieron a partir de la combinación en diferentes porcentajes el  $SiO_2$  con TMSPM y PMMA, identificados como Hib65, Hib60, Hib55, Hib50. La solución de  $SiO_2$  y el PMMA fue colocada a baño María a 65 °C, con agitación de 350 rpm durante 20 min, al concluir ese tiempo se procedió a adicionar gota a gota el agente acoplante TMSPM a la solución, manteniendo la temperatura de 65°C y agitación media. Posterior a la adición del acoplante se continuó con la agitación y el calentamiento durante otros 30 min.

A partir de las siguientes mezclas de formulaciones que se enlistan en la tabla 1, fue estandarizada la formulación Hib50 que obtuvo mejores resultados de resistencia a la corrosión.

De estas formulaciones, el proceso de depósito no fue exitoso para el caso de los recubrimientos obtenidos con Hib65, Hib 60, Hib55, ya que al exponerlos a la atmósfera perdieron adherencia y presentaron una apariencia amarillenta (figura 1). Comparados con el recubrimiento obtenido a partir de la solución Hib50 formulada con 50%T EOS: 21.5%PMMA: 28.5%TMSPM, al observarlo se aprecia que conserva la apariencia de brillo y color natural del acero y es el que se reporta en este trabajo como el que tiene mejor adherencia y mayor resistencia a la corrosión al exponerse a la atmósfera.

### 2.2. Preparación de los sustratos metálicos

El recubrimiento Hib50 se aplicó sobre las placas de acero al carbono AISI 1036. La limpieza del sustrato metálico se realizó con base en lo establecido en ASTM G1 [26] utilizando 1000 mL de HCl, 20 g de  $Sb_2O_3$  y 50 g de  $SnCl_2$ , las placas

TABLA 1. Composición de las soluciones de recubrimientos

MEZCLA	% $SiO_2$	% PMMA	% TMSPM	Adherencia ASTM D3359	Exposición (días)
Hib65	65	15	20	4B	4
Hib60	60	15	25	4B	2
Hib55	55	20	25	4B	2
Hib50	50	21.5	28.5	5B	>7



Figura. 2. Rack de exposición de las placas de acero recubiertas con el híbrido y su ubicación (norma ISO 9225).

metálicas fueron inmersas en la solución química durante 15 min, y a continuación se lavaron con agua desionizada, se secan y recubrieron. Se utilizó el método de aspersión convencional, usando un aspersor tipo pistola de gravedad con vaso plástico de 250 mL, con ajuste de aire tipo abanico y boquilla externa de 1.5 mm, el cual se conectó a un compresor de 1HP de potencia, 120 V de corriente directa, 60 Hz de frecuencia a 7 A y con capacidad de aire de 6.3 galones. La aplicación del recubrimiento se hizo en un ángulo de 90° sobre la horizontal, a una distancia de 20 cm. Se cuidó depositar en el sustrato metálico una película de recubrimiento homogénea para garantizar un espesor de película uniforme, sin la formación de porosidades y grietas por evaporación del solvente a temperatura ambiente, alcanzando mejor adherencia de la película híbrida de SiO<sub>2</sub>-PMMA con la superficie metálica. Solo se aplicó una capa de recubrimiento sobre las placas metálicas cubriendo la superficie total de las mismas.

Todos estos sustratos fueron colocados en un rack de exposición con dirección al Noroeste, debido a que es la dirección predominante de los vientos en la población costera del Golfo de México, ubicada en la colonia el escribano, Paraíso, Tabasco, con coordenadas 18°24'32.9"N 93°13'08.1"W. Se cumplieron los lineamientos de la norma ISO 9225 y en la figura 2 se observa la colocación de las placas recubiertas, expuestas al medio ambiente durante 30 días a temperatura promedio de 25 °C y 70% de humedad relativa.

### 2.3. Caracterizaciones ópticas, estructurales y electroquímicas de las placas con recubrimientos

Para la evaluación de la composición estructural del material híbrido Hib50 se utilizó la técnica de espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), el análisis se realizó en un equipo IRAffinity-1 marca Shimadzu, en un intervalo espectral de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>. El análisis de la muestra líquida se hizo añadiendo una gota de la solución con una micropipeta de 5 µL sobre la pastilla de Bromuro de potasio. El análisis químico EDS (Espectroscopía de energías dispersas de RX) y

la microscopía electrónica de barrido (MEB) para determinar el espesor y la morfología de la película se utilizó un equipo JSM-6010LA marca JEOL a condiciones de bajo vacío.

La medición del grado de transparencia del híbrido de SiO<sub>2</sub>-PMMA se llevó a cabo en el espectrofotómetro UV-1280 marca Shimadzu, en modo absorbancia, en un intervalo de longitud de onda de 200 a 850 nm, depositando el híbrido en un sustrato de vidrio para analizar la película. Para garantizar la aplicación por aspersión del recubrimiento, se midió por triplicado su viscosidad en un equipo digital viscometer NDJ-8s.

La adherencia del recubrimiento híbrido de SiO<sub>2</sub>-PMMA con el sustrato metálico se determinó con un kit de medición modelo PT-AR8602 marca Precision Gage&Tool Company con navaja de 11 dientes y 1.0 mm de separación para espesores menores de 60 micras, siguiendo el procedimiento establecido en la norma ASTM D3359 [27]. Este método indica que se debe de realizar un cuadrícula en la película, limpiar residuos del material cortado, colocar una cinta adhesiva sobre el área cuadrícula y jalar en un ángulo de 180° del sustrato, para determinar el grado de material removido. Para visualizar se utilizó un microscopio metalográfico Model RMM 5 series Marca Radical Scientific Equipment con aumento de 400X.

Las propiedades anticorrosivas del recubrimiento híbrido de SiO<sub>2</sub>-PMMA (Hib50) se midieron con una celda electroquímica de tres electrodos, empleando un potencióstato Princeton Applied Research Versa Stat4. Se utilizaron las probetas de acero AISI 1036 sin recubrir y recubiertas con el híbrido Hib50 como electrodos de trabajo con 3.1416 cm<sup>2</sup> de área, como electrodo de referencia se utilizó un electrodo Ag/AgCl y una varilla de grafito como contraelectrodo empleando la técnica de potencial a circuito abierto y la técnica de curvas de polarización de Tafel, ésta última se realizó con un intervalo de potencial de -0.25 a 0.25 V.

### 2.4. Mecanismos de síntesis del recubrimiento

Las reacciones involucradas en esta síntesis han sido determinadas en varios estudios como se indican a continuación

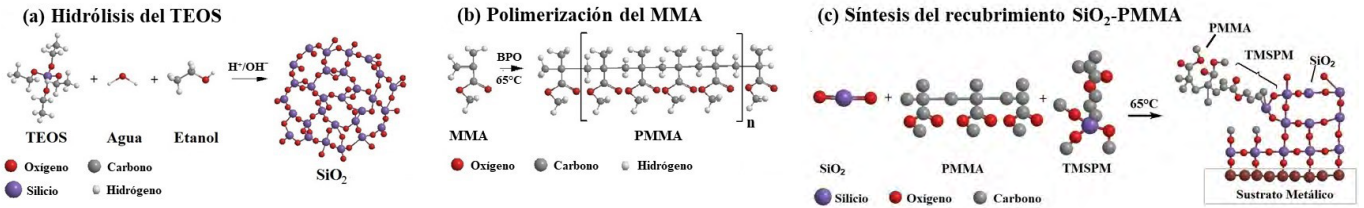


Figura 3. Diagrama esquemático del mecanismo de obtención del híbrido (a) Síntesis del SiO<sub>2</sub>, (b) Polimerización del MMA y (c) Obtención del híbrido SiO<sub>2</sub>-PMMA. (Se omite la representación de los hidrógenos para mayor claridad).

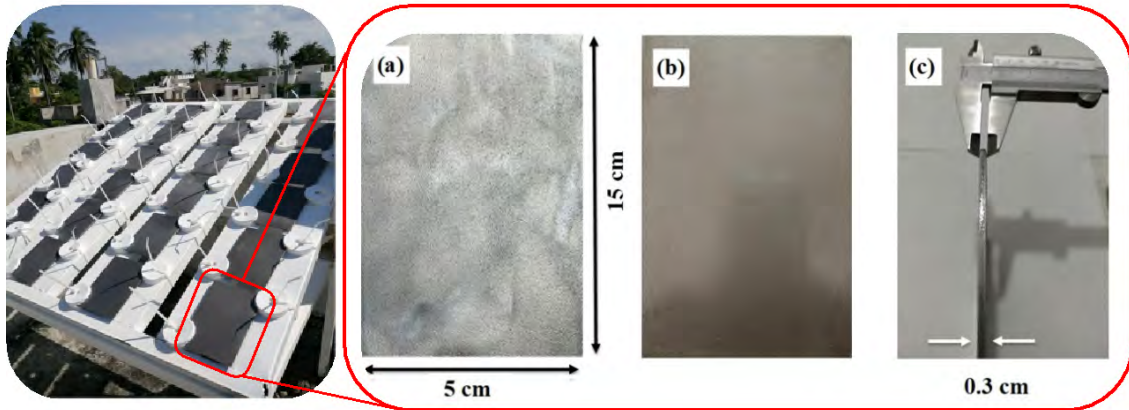


Figura 4. Sustrato AISI 1036 a) Desnudo b) Recubierto por el híbrido Hib50 c) Vista lateral del sustrato recubierto con una capa del Hib50.

[28,29]. En la [figura 3a](#), se esquematiza la hidrólisis del TEOS para formación del SiO<sub>2</sub>.

La hidrólisis solo puede describirse de forma cualitativa, debido a que la polimerización por condensación ocurre casi simultáneamente, tan pronto como un silanol se forma, un grupo silanol reacciona con un grupo etoxi para crear un enlace siloxano. La polimerización por radicales libres para obtener el PMMA, se inició añadiendo como catalizador el BPO al MMA a 65°C ([figura 3b](#)). El acoplamiento del híbrido se realizó añadiendo a la mezcla de SiO<sub>2</sub>-PMMA el agente acoplante TMSPM ([figura 3c](#)), con base en lo descrito en la literatura los grupos silanoles que no se policondensan son los que se unen o atraen a los grupos carboxilo del PMMA para formar el recubrimiento híbrido.

### 2.5. Deposición y exposición del híbrido, y de los captadores de contaminantes

En la [figura 4](#), se presentan las imágenes de los sustratos metálicos limpios (desnudos), libres de grasa, óxido y polvo ([figura 4a](#)), los cuales fueron recubiertos con el material híbrido Hib50 depositando una película uniforme. Se observa su propiedad óptica de ser translucido a la luz al dejar ver la superficie brillante metálica ([figura 4b](#)), sin escurrimientos, porosidades ni agrietamientos; la [figura 4c](#) muestra el espesor del sustrato metálico recubierto. En el sitio de exposición se colocaron los platos de sulfatación y las candelas húmedas para captar los iones SO<sub>2</sub> y Cl<sup>-</sup> evitando que quedaran expuestos a la lluvia como se indica en la norma ISO 9223 ([figura 5](#)).



Figura 5. Captadores a)Platos de sulfatación b) Candelas húmedas.

## 3. RESULTADOS

### 3.1. Caracterización del híbrido

Para identificar y comparar los compuestos químicos presentes en la película híbrida de SiO<sub>2</sub>-PMMA, en la [figura 6](#) se presentan los espectros de transmitancia infrarroja en el intervalo de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup> de la muestra de PMMA y de SiO<sub>2</sub>, precursor orgánico e inorgánico respectivamente del híbrido, así como también de la muestra del recubrimiento híbrido SiO<sub>2</sub> - PMMA (Hib50) obtenido. En el caso de los espectros de la sílice se encuentran las vibraciones moleculares de los enlaces asociados al Si-O localizado en la banda de 795 cm<sup>-1</sup>, Si-(OH) en 958 cm<sup>-1</sup>,

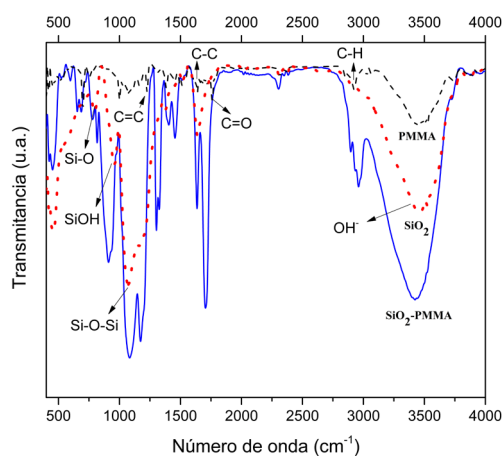


Figura 6. Espectros de FTIR del híbrido Hib50 y sus precursores.

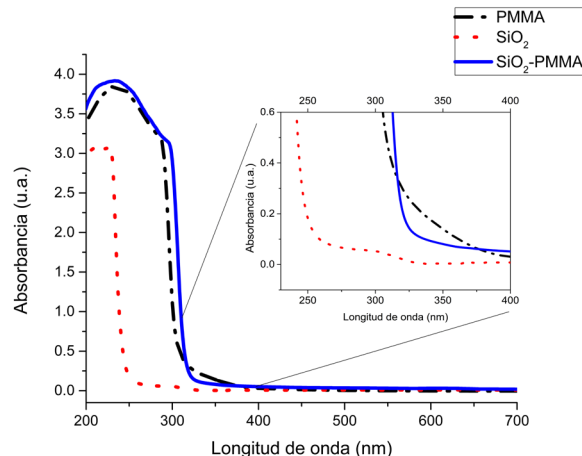


Figura 7. Espectros UV-vis del híbrido Hib50 y sus precursores.

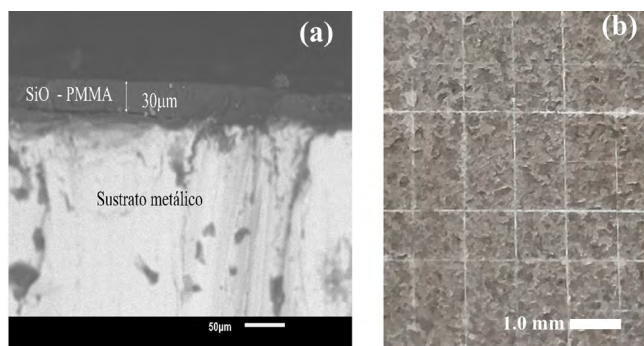


Figura 8.- (a) Micrografía del espesor de la película híbrida Hib50 y (b) adherencia al sustrato acero AISI 1036.

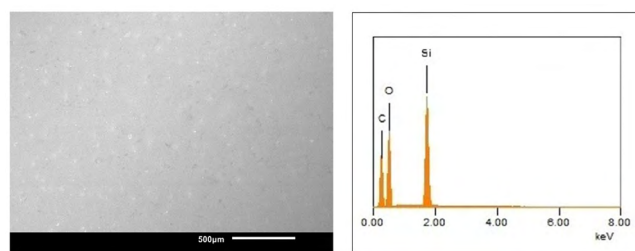


Figura 9. MEB (a) y Espectros EDS (b) del recubrimiento Hib50

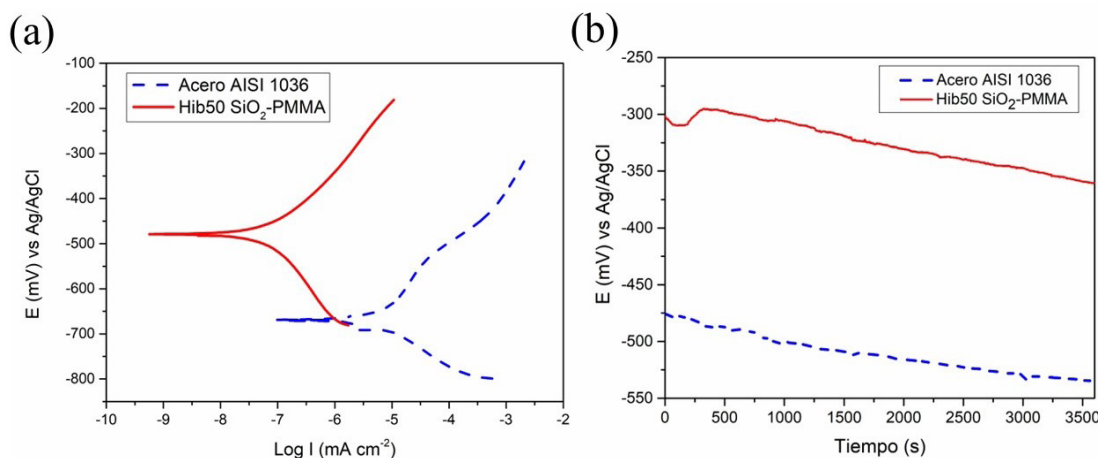


Figura 10. Curvas de polarización (a) y análisis OCP (b) del sustrato AISI 1036 con y sin recubrimiento híbrido SiO<sub>2</sub>-PMMA Hib50.

las bandas en 1071 y 1166  $\text{cm}^{-1}$  representan el estiramiento asimétrico del enlace Si-O-Si  $\text{cm}^{-1}$ , en 1638  $\text{cm}^{-1}$  la banda corresponde a la presencia de agua molecular absorbida, y la banda más amplia ubicada entre 3042 y 3708  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a los enlaces OH [30]. Para los espectros del PMMA se pueden apreciar las vibraciones de estiramiento del C-O del grupo éster a 1076, 1164, en 1226  $\text{cm}^{-1}$  vibraciones de C=C del grupo vinil, en 1649  $\text{cm}^{-1}$  el grupo C-C, la vibración de estiramiento del grupo carbonilo C=O en 1758  $\text{cm}^{-1}$ , la absorción en 2854 y 2923  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento entre C-H del grupo

$\text{CH}_2$  y en 1385 y 1453  $\text{cm}^{-1}$  por la flexión asimétrica de los enlaces  $\text{CH}_3$  [31]. El material híbrido desarrollado en el rango de 600 a 1600  $\text{cm}^{-1}$  presenta bandas más anchas correspondientes a los principales enlaces de sus precursores inorgánico – orgánico. Sin embargo en la película híbrida de SiO<sub>2</sub>-PMMA se aprecia una mayor intensidad en las bandas ubicadas en 816, 910, 1084, 1171  $\text{cm}^{-1}$ , con una banda más ancha ubicada en 3029 - 3582  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes al estiramiento simétrico y asimétrico de los enlaces Si-O, Si-OH, Si-O-Si, OH del dióxido de silicio. En tanto que los picos de absorción que evidencian la fase orgánica

correspondiente al PMMA se asocian con las bandas ubicadas en 1456, 1636, 1707 y 2960  $\text{cm}^{-1}$ . El incremento de las bandas ubicadas en 1457 y 2960  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente, demuestra la presencia del agente acoplante uniendo los materiales orgánicos e inorgánicos [32,33].

Para evaluar las ventanas de transmisión óptica o de luz, la figura 7 muestra los espectros del análisis de absorbancia UV-Vis de las soluciones precursoras del recubrimiento híbrido de  $\text{SiO}_2$ -PMMA (Hib50),  $\text{SiO}_2$  puro y PMMA. Se aprecia que en casi todo el intervalo visible de 400 - 700 nm los tres materiales no absorben la luz. Sin embargo, si hay un ligero desplazamiento en las ventanas ópticas absorbentes de luz UV, el PMMA comienza a absorber a 390 nm, el híbrido alrededor de 320 nm y  $\text{SiO}_2$  puro a 270 nm (inserto de la figura 6). Con este comportamiento óptico, se demuestra que, aunque el material híbrido Hib50 no es tan resistente a la absorción de la luz ultravioleta, como el  $\text{SiO}_2$  puro, si es mejor con respecto al PMMA puro, por lo que al absorber la radiación UV (componente de la luz), la vida media del recubrimiento se incrementa.

### 3.2. Caracterización de la película híbrida Hib50 depositada sobre el sustrato metálico

En la figura 8a, se aprecia la micrografía MEB de la sección transversal del recubrimiento híbrido sobre el sustrato metálico, con espesores de 30  $\mu\text{m}$  en una sola capa que se adapta a la topografía del sustrato. El proceso de secado se realizó a temperatura ambiente (25 - 37  $^\circ\text{C}$ ) durante 48 horas, sin que se observen porosidades, grietas o laminaciones en la película por el proceso de evaporación de los solventes que conforman al híbrido Hib50. En la parte izquierda de la micrografía se observa una leve separación entre la película y el sustrato, que se infiere fue generada por el corte transversal de la placa metálica realizado con herramienta mecánica para el análisis.

En la prueba de adherencia de la película híbrida depositada en el sustrato metálico AISI 1036 (figura 8b), no se aprecia desprendimiento del recubrimiento en los bordes del cuadrículado, ni separación de ninguno de los cuadrados que conforman la cuadrícula. Esto corresponde a un grado de adherencia 5B que significa el mayor grado de adhesión según los criterios de la norma citada, por lo que los recubrimientos híbridos Hib50 se encuentran bien unidos al sustrato metálico, lo que concuerda con lo mostrado en la micrografía de la figura 8a.

Para comprobar el depósito uniforme sobre todo el sustrato se realizó el análisis elemental superficial de EDS encontrándose en la muestra la presencia de Silicio con un 14.15%, Oxígeno con 40.86% y Carbono con 44.99%, elementos componentes del híbrido sin que aparezca ningún rastro del fierro del sustrato metálico (figura 9b). Por lo tanto, es posible inferir que el recubrimiento se aplicó uniformemente, esto se comprueba con la micrografía del recubrimiento en la figura 9a en la que no se aprecian grietas o porosidades. El contenido de Carbono fue 44.99%, por lo que se concuerda con lo descrito en la literatura de que los grupos silanoles no policondensados se unen a los grupos carboxilos del PMMA para formar la película.

### Pruebas electroquímicas de las placas recubiertas con el híbrido

Para determinar la capacidad del recubrimiento como barrera aislante del sustrato, se registraron curvas de polarización

potenciodinámicas. Con la ecuación de Stern - Gary (Ec.1) se obtuvo la relación entre la corriente de corrosión ( $I_{\text{corr}}$ ), la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) y las pendientes de las curvas.

$$I_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 (\beta_a + \beta_c)} \left[ \frac{\Delta I}{\Delta E} \right] = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 (\beta_a + \beta_c)} \left[ \frac{1}{R_p} \right] \quad (1)$$

$$\text{De acuerdo a la ley de Ohm } R_p = \frac{\Delta I}{\Delta E} \quad (2)$$

$\beta_a$  y  $\beta_c$  son las pendientes de tafel anódicas y catódicas,  $\Delta I$  es el incremento de la corriente y  $\Delta E$  el incremento del potencial.

En la figura 10a, se observa el comportamiento de las curvas para el sustrato recubierto y sin recubrir, en el sustrato con la película híbrida la curva se ubica más hacia el lado izquierdo indicando que existe una disminución de la corriente de corrosión de las lecturas obtenidas del sustrato con y sin protección anticorrosiva, de 3.4  $\text{mA}/\text{cm}^2$  y 0.76  $\text{mA}/\text{cm}^2$  respectivamente (ver tabla 2).

En el caso de los potenciales de corrosión determinados ( $E_{\text{corr}}$ ), estos muestran al potencial más activo (más negativo) igual a -657.02 mV correspondiente al sustrato metálico, mientras que el potencial más noble (más positivo) es el del sustrato recubierto por el híbrido Hib50 con un valor de -472.44 mV. Estos valores del potencial de corrosión, indican que se incrementó la capacidad hidrofóbica del recubrimiento híbrido y confirman que el recubrimiento cumple su función como material anticorrosivo del acero AISI 1036 [19].

TABLA 2.  
Parámetros de corrosión para el recubrimiento Hib50

Muestra	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$I_{\text{corr}}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	Pendientes (mV/Década)	
			Anódica ( $\beta_a$ )	Catódica ( $\beta_c$ )
AISI 1036 desnudo	-657.0	3.422	23.32	60.79
AISI 1036 recubierto con $\text{SiO}_2$ -PMMA	-472.44	0.768	3.91	173.29

Las gráficas del Potencial a Circuito Abierto (figura 10b), muestran potenciales con valores más nobles en el sustrato con películas híbridas (Hib50) con respecto al metal desnudo debido a la existencia de una barrera entre el sustrato metálico y el electrolito. Esto se debe a la formación de cadenas de PMMA reticuladas con nanodominios de polisiloxano, impidiendo el paso del electrolito a través del recubrimiento hacia el sustrato metálico [34].

### 3.3. Exposición del recubrimiento híbrido

El lado de las muestras recubiertas expuestas a los rayos UV durante 30 días en Paraíso, Tabasco (figura 11a), presentó agrietamiento, pérdida de adherencia, procesos corrosivos, así como la presencia de contaminantes atmosféricos Cloro ( $\text{Cl}^-$ ), y Azufre (S). Estas muestras se sometieron a la radiación solar, a condiciones de humedad (rocío, neblina, lluvia), a temperaturas que oscilaron entre 20 - 41  $^\circ\text{C}$ . Se aprecia la presencia de morfología globular y laminadas identificadas como lepidocrocita ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ), que es un oxihidróxido de hierro, poco estable y no proporciona protección al sustrato [35]. La parte posterior de la placa que estuvo expuesta al

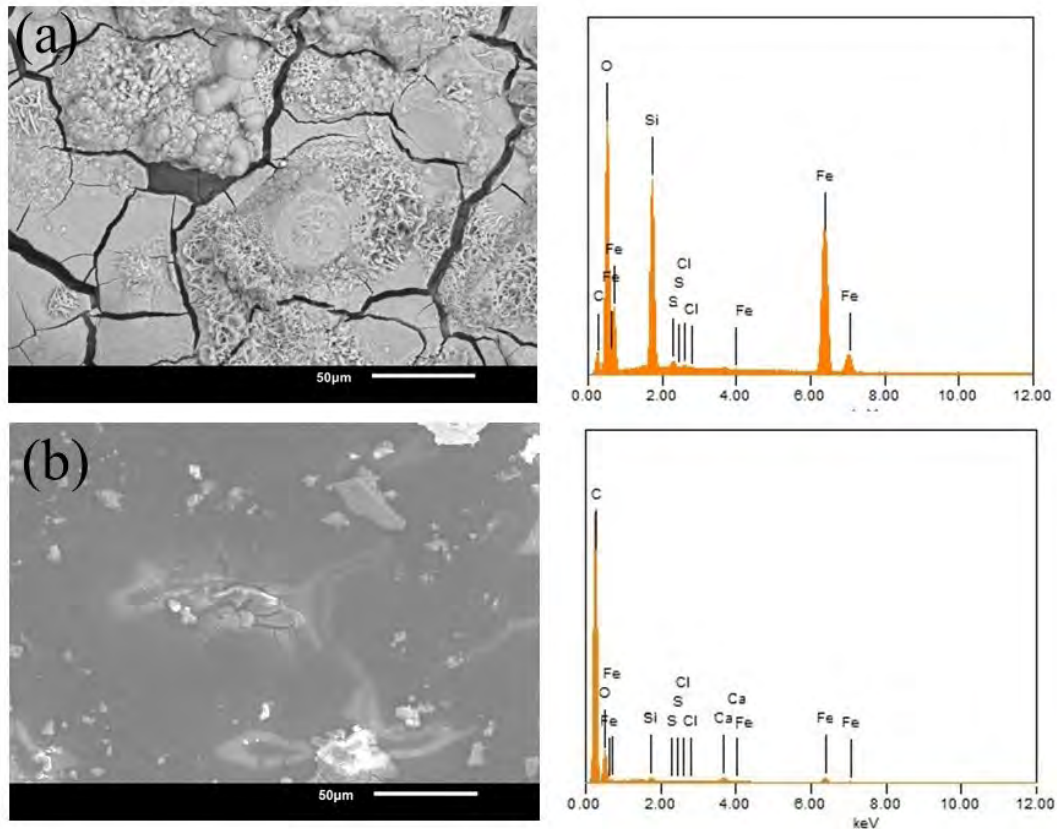


Fig. 11.- Micrografías y EDS de una placa (a) lado expuesto a la radiación solar (b) Lado sin exposición al sol.

ambiente costero, pero no a la radiación solar (figura 11b), presenta una morfología diferente a la figura 11a, ya que no presentó presencia de corrosión a simple vista durante el periodo de exposición, ni agrietamientos en toda la superficie de la placa como el material expuesto a la radiación solar. Sin embargo, al estar expuesto a la temperatura ambiente, a los cambios de humedad y a una menor deposición de contaminantes ambientales, la micrografía muestra una zona con agrietamiento en la película híbrida, sin que se aprecien productos de corrosión como los encontrados en la placa expuesta al sol. Mediante el análisis químico elemental de las placas (EDS) se demuestra la presencia en menor porcentaje de los iones contaminantes y del sustrato metálico en ese lado de la placa: Se encontró Carbono (74.61%), Oxígeno (22.44%), Silicio (0.29%), Azufre (0.03%), Cloro (0.02%), Hierro (1.95%) y Calcio (0.66%).

El agrietamiento de la placa expuesta a la radiación UV puede deberse a la escisión de la cadena del PMMA debido a la absorción de los fotones UV dando lugar a reacciones fotooxidativas reportadas en la literatura [36-37]. El lado de la placa sin exposición a los rayos UV continuo presentando una buena adherencia entre el híbrido y el sustrato.

Se cuantificaron los iones cloruros y dióxido de azufre en los 30 días de exposición en la tabla 3 se muestran los resultados promedios obtenidos para ambos contaminantes. Los niveles de contaminantes se reportan solo como referencia, debido a que deben reportarse como un promedio anual, ya que para tiempos cortos los resultados pueden diferir considerablemente del promedio anual.

TABLA 3. Determinación de cloruros y de dióxido de azufre

Contaminante	Tasa de deposición (mg/m <sup>2</sup> *día)	Nivel ISO 9223
Iones cloruro Cl <sup>-</sup>	11.2102415	S <sub>1</sub> (3<Sd≤60)
Dióxido de azufre SO <sub>2</sub>	0.63216588	P <sub>0</sub> (Pd≤4)

La cantidad de contaminantes corresponde a un nivel de categoría S<sub>1</sub>(baja 1) y P<sub>0</sub> (muy baja 0) para los iones cloruros y dióxido de azufre respectivamente, por lo que puede considerarse muy poco significativa la influencia de estos contaminantes en el deterioro del recubrimiento híbrido.

#### 4. CONCLUSIONES

El material híbrido Hib50 a base de SiO<sub>2</sub>-PMMA puede utilizarse como capa protectora de placas de acero AISI 1036 para recubrir grandes áreas de manera uniforme y libre de defectos, con la recomendación de evitar la exposición del sustrato a la radiación solar. Ya que en este proceso que se reporta, se consiguió obtener un recubrimiento híbrido de SiO<sub>2</sub>-PMMA sintetizado por el método químico de solgel con espesor de capa anticorrosiva de 30 μm, y potenciales de corrosión de -472.44 Mv.

La ausencia de agrietamientos al dejarlo secar a temperatura ambiente, permite determinar que por la adherencia de



capa y los resultados electroquímicos, el recubrimiento trabaja como una barrera de protección anticorrosiva entre el electrodo y el sustrato de acero AISI 1036. Por lo que el método de aspersión aquí propuesto se recomienda para recubrir estructuras que se encuentran en campo o sitios de trabajo y es sujeto de escalarse para ser utilizado de forma comercial.

### Agradecimientos

La presente investigación se ha desarrollado gracias a los apoyos de los laboratorios de materiales avanzados y de caracterización de la Unidad Chontalpa y la UMDJM de la UJAT, así como en laboratorios de la Universidad Tecnológica de Tabasco, con la intención de fomentar el desarrollo de la ciencia sin fines de lucro, y corresponde al Trabajo de tesis Doctoral del Doctorado en Ciencias con Orientación en: Materiales, Nanociencias y Química Orgánica de la UJAT, con beca académica para estudios de posgrado a la autora por parte de la Universidad Tecnológica de Tabasco.

### Índice de abreviaturas

- 3-(Trimetoxisilil) propil metacrilato (TMSPM)
- American Society for Testing and Materials (ASTM)
- Chemical Vapor Deposition (CVD)
- Espectroscopía de energías dispersas de RX (EDS)
- Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)
- International Organization for Standardization (ISO)
- Peróxido de benzoilo (BPO)
- Metilmetacrilato (MMA)
- Microscopía electrónica de barrido (MEB)
- Physical Vapor Deposition (PVD)
- Polimetilmetacrilato (PMMA)
- Potencial a Circuito Abierto (OCP)
- Tetraetilortosilicato (TEOS)

### Declaración de conflicto de intereses

Los autores manifiestan que no existe ningún conflicto de intereses con respecto a la autoría, la investigación y/o la publicación de este artículo.

### Referencias

[1] Ramirez Reyes, J.L., Galicia Aguilar, G., Genesca Llongueras, J., Uruchurtu Chavarin, J., & González Mancera, G. (2015) "The Atmospheric Corrosiveness in Veracruz Mexico," *Innovations in Corrosion and Materials Science (Discontinued) (Formerly Recent Patents Corros. Sci.)*, 5(1), 23–30, <https://doi.org/10.2174/2352094905666150514232211>

[2] Lo, C. M., Tsai, L. H., Hu, C. W., & Lin, M. D. (2018). Correlation between Carbon Steel Corrosion and Atmospheric Factors in Taiwan. *Corrosion Science and Technology*, 17(2), 37–44. <https://doi.org/10.14773/CST.2018.17.2.37>

[3] ISO 9223:2012 Corrosion of metals and alloys — Corrosivity of atmospheres — Classification, determination and estimation

[4] Chen, W., Hao, L., Dong, J., & Ke, W. (2014) Effect of sulphur dioxide on the corrosion of a low alloy steel in simulated coastal industrial atmosphere," *Corrosion Science*, 83, pp. 155–163. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.02.010>

[5] Yu, Q., Dong, W., Yang, X., Wang, Q., & Zhang, F. (2021) Insights into the corrosion mechanism and electrochemical properties of the rust layer

evolution for weathering steel with various Cl-deposition in the simulated atmosphere, *Mater. Res. Express*, 8(3). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abe8e5>

[6] Lyon, S.B., Bingham, R., & Mills, D.J. (2017) Advances in corrosion protection by organic coatings: What we know and what we would like to know, *Prog. Org. Coatings*, 102(May) pp. 2–7. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.04.030>

[7] Prasad, G., Chakradhar, R.P.S., Bera, P., Prabu, A.A., & Anandan, C. (2017) Transparent hydrophobic and superhydrophobic coatings fabricated using polyamide 12–SiO<sub>2</sub> nanocomposite. *Surf. Interface Anal.*, 49(5) pp. 427–433. <https://doi.org/10.1002/sia.6175>

[8] Putkonen, M., et al. (2018) Low-temperature atomic layer deposition of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multilayer structures constructed on self-standing films of cellulose nanofibrils. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, 376(2112). <https://doi.org/10.1098/rsta.2017.0037>

[9] Shibli, S.M.A., Meena, B.N., & Remya, R. (2015) A review on recent approaches in the field of hot dip zinc galvanizing process. *Surf. Coatings Technol.*, 262, pp. 210–215. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.12.054>

[10] Kendig, M., & Mills, D.J. (2017) An historical perspective on the corrosion protection by paints. *Prog. Org. Coatings*, vol. 102, pp. 53–59. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.04.044>

[11] Puspitasari, P., Alifian, C., Aripriharta, Razak, J. Abd., & Pratama, M. M. A. (2020). Corrosion Resistance Analysis of ST37 Carbon Steel Material Using Phosphate Conversion Coating in Various Immersion Durations. In *Key Engineering Materials* (Vol. 851, pp. 61–67). Trans Tech Publications, Ltd. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.851.61>

[12] Vilaro, I., Yague, J., & Borrós, S. (2017) Super hydrophobic Copper surfaces with anticorrosion properties fabricated solventless CVD methods. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 1, p. 1057–1065. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12119>

[13] Gaona-Tiburcio, C., et al. (2020) Corrosion resistance of multilayer coatings deposited by PVD on Inconel 718 using electrochemical impedance spectroscopy technique. *Coatings*, vol. 10, no. 6, pp. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.419>

[14] Xue, Y., Wang, S., Zhao, G., Taleb, A., & Jin, Y. (2019) Surface & Coatings Technology Fabrication of Ni e Co coating by electrochemical deposition with high super-hydrophobic properties for corrosion protection. *Surf. Coat. Technol.*, vol. 363, pp. 352–361. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.02.056>

[15] Sharifalhosseini, Z., & Entezari, M.H. (2015) The new aspects of the anticorrosive ZnO@SiO<sub>2</sub> core-shell NPs in stabilizing of the electrolytic Ni bath and the Ni coating structure; electrochemical behavior of the resulting nano-composite coatings. *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 455, pp. 110–116. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.05.047>

[16] Bowling Green State University, "MS 604 - DeVilbiss Corporation Collection," 2014. [Online]. Available: [https://lib.bgsu.edu/finding\\_aids/items/show/149](https://lib.bgsu.edu/finding_aids/items/show/149) [Accessed: 27-Oct-2021].

[17] Provost, M., Raulin, K., Maindron, T., & Gaud, V. (2019) Influence of silane coupling agent on the properties of UV curable SiO<sub>2</sub>-PMMA hybrid nanocomposite. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 89, no. 3, pp. 796–806. <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4861-1>

[18] Tiwari, I., & Mahanwar, P. A. (2019) Polyacrylate/silica hybrid materials: A step towards multifunctional properties. *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 40, no. 7, pp. 925–957. <https://doi.org/10.1080/01932691.2018.1489276>

[19] Kunst, S.R., et al., (2015) Characterization of siloxane-poly(methyl methacrylate) hybrid films obtained on a tinplate substrate modified by the addition of organic and inorganic acids. *Mater. Res.*, vol. 18, no. 1, pp. 151–163. <https://doi.org/10.1590/1516-1439.299514>

[20] Cao, M., et al., (2019) Preparation of blue-colored Al@SiO<sub>2</sub>@(CuPc-SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ba pigments: Different silane coupling agents on the corrosion resistance properties and color performance. *Dye. Pigment.*, vol. 161, pp. 267–276. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.09.066>

[21] Fan, Y., Cao, Y., & Zhang, J. (2019) The Relation between Structure and Corrosion Protection Performance of Hybrid Nanonano-fibrous silica / Sol-Gel Film. *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 14, pp. 6108–6122. <https://doi.org/10.20964/2019.07.66>

[22] Trentin, A., et al. (2020) Barrier properties of high performance PMMA-silica anticorrosion coatings. *Prog. Org. Coatings*, vol. 138, p. 105398. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105398>

[23] Vargas, Harb, S., et al. (2020) PMMA-silica nanocomposite coating: Effective corrosion protection and biocompatibility for a Ti6Al4V alloy. *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 110. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110713>

[24] Chu, L., et al. (2018) Screen printing large-area organometal halide perovskite thin films for efficient photodetectors. *Mater. Res. Bull.*, vol. 98, pp. 322–327. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.10.039>

[25] ISO 0226:2012 Corrosion of metals and alloys — Corrosivity of atmospheres — Measurement of environmental parameters affecting corrosivity of atmospheres

- [26] ASTM G1 Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens
- [27] ASTM D3359 Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test
- [28] Klein, L.C. (1985) Sol-Gel Processing of Silicates, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, vol. 15, no. Oc2h 5, pp. 227–248. <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.15.080185.001303>
- [29] Nieves, C., Remolina, E.N., Hernández, C.A., Rueda, L.M., Coy, A.E., & Viejo, F. (2017) Síntesis, caracterización y evaluación de la resistencia a la corrosión de recubrimientos híbridos Sol-Gel base TEOS/MPS sobre la aleación AA2050-T8. *Rev. Metal.*, vol. 53, no. 4, e106, Oct. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.106>
- [30] Morales-Acosta, M.D., Alvarado-Beltrán, C.G., Quevedo-López, M.A., Gnade, B.E., Mendoza-Galván, A., & Ramírez-Bon, R. (2013) Adjustable structural, optical and dielectric characteristics in sol-gel PMMA-SiO<sub>2</sub> hybrid films. *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 362, no. 1, pp. 124–135. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.11.025>
- [31] De la Cruz, J., *et al.* (2019) Luminescent properties of a hybrid SiO<sub>2</sub>-PMMA matrix doped with terbium. *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 87, pp. 42–47. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.06.007>
- [32] M. L. Melgoza-Ramírez and R. Ramírez-Bon, “Microstructural comparison between PMMA-SiO<sub>2</sub> and PMMA-TiO<sub>2</sub> hybrid systems using Eu<sup>3+</sup> as ion-probe luminescence,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 544, p. 120167, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120167>
- [33] J. Lima-Gutiérrez, R. Palomino-Merino, M. L. Arroyo Carrasco, E. Rubio-Rosas, and V. M. Castaño, “Nonlinear optical properties of a MMA-silica nanohybrid material doped with rhodamine 6G,” *J. Nanomater.*, vol. 2013, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/374185>
- [34] B. B. M. Novak, “Hybrid Nanocomposite Materials-Between Inorganic Glasses and Organic Polymers” vol. 5, no. 6, pp. 422–433, 1993. <https://doi.org/10.1002/adma.19930050603>
- [35] E. Del Angel-Meraz, F. Corvo, N. E. Hernandez-Morales, and M. C. Tejero-Rivas, “Particularities of indoor atmospheric corrosion of steel inside electric boxes in the tropical climate of Tabasco, Mexico,” *Indoor Built Environ.*, vol. 0, no. 0, pp. 1–11, 2020. <https://doi.org/10.1177/1420326X20950411>
- [36] K. G. D. C. Monsores, A. O. Da Silva, S. De Sant’Ana Oliveira, J. G. P. Rodrigues, and R. P. Weber, “Influence of ultraviolet radiation on polymethylmethacrylate (PMMA),” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 8, no. 5, pp. 3713–3718, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.06.023>
- [37] F. Awaja, S. Zhang, M. Tripathi, A. Nikiforov, and N. Pugno, “Cracks, microcracks and fracture in polymer structures: Formation, detection, autonomic repair,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 83, pp. 536–573, 2016. <https://doi.org/10.1016>